

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/088781 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/04, 8/06, 4/88  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003995  
(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2003-096236 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003) JP  
特願2003-096237 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
ユアサコーポレーション (YUASA CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒5691115 大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番  
2 1 号 Osaka (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 奥山 良一  
(OKUYAMA, Ryoichi) [JP/JP]; 〒5691115 大阪府高

槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサ  
コーポレーション内 Osaka (JP). 藤田 幸雄 (FUJITA,  
Yukio) [JP/JP]; 〒5691115 大阪府高槻市古曽部町二丁  
目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポレーション内  
Osaka (JP). 渡辺 勉 (WATANABE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒  
5691115 大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株  
式会社ユアサコーポレーション内 Osaka (JP).

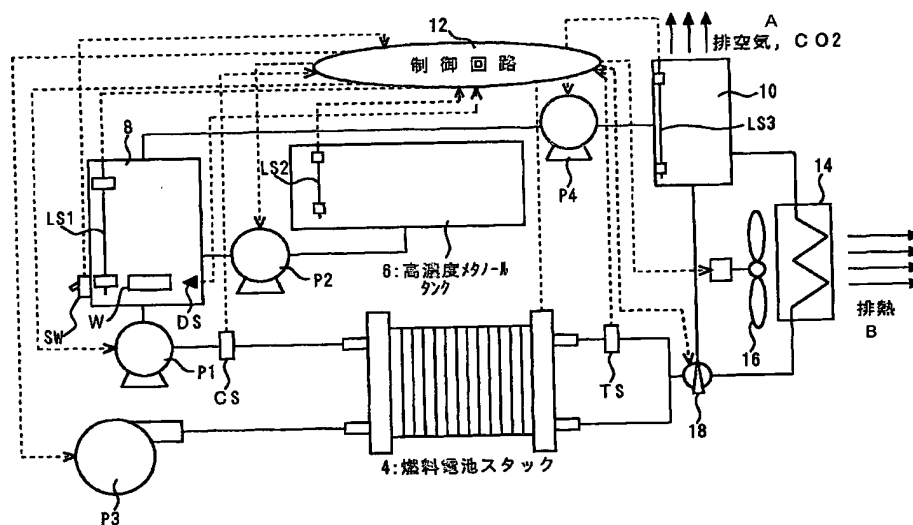
(74) 代理人: 塩入 明, 外 (SHIOIRI, Akira et al.); 〒  
6590093 兵庫県芦屋市船戸町 4 番 1 - 4 0 9 号室  
Hyogo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: DIRECT METHANOL TYPE FUEL CELL AND METHOD OF PREVENTING ELUTION OF ITS FUEL POLE,  
QUALITY CONTROL METHOD AND OPERATION METHOD

(54) 発明の名称: 直接メタノール形燃料電池及びその燃料極の溶出防止方法、品質管理方法、運転方法



12...CONTROL CIRCUIT  
6...HIGH-CONCENTRATION METHANOL TANK  
4...FUEL CELL STACK  
A...EXHAUST AIR, CO2  
B...EXHAUST HEAT

(57) Abstract: A direct methanol type fuel cell for monitoring the elution of a fuel pole material into a fuel. The elution is caused by a fuel having a high-concentration of at least 2 M or the elution of perfluorosulfonic-acid polymer in a fuel pole into a fuel at an operation temperature of at least 80°C, and an electrode catalyst elutes

[続葉有]



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

into a fuel to deteriorate characteristics. The operation conditions of a fuel cell are limited so that a fuel concentration is less than 2M and an operation temperature is up to 80°C, thereby preventing elution; and quality control is effected by evaluating elution characteristics during the production of a fuel cell. In addition, the presence of elution is detected by the color or the like of a fuel, and the upper limits of an operation temperature and a fuel concentration are lowered at the time of elution to prevent an additional elution.

(57) 要約: 直接メタノール形燃料電池での、燃料極材料の燃料への溶出を監視する。溶出は、2 M以上の高濃度燃料や80°C以上の運転温度で、燃料極中のパーフルオロスルホン酸ポリマーが燃料中に溶出すること起因して生じ、電極触媒が燃料中に溶出して、特性が劣化する。燃料電池の運転条件を、燃料濃度を2 M未満、運転温度を80°C以下に制限して溶出を防止し、また燃料電池の製造時に溶出特性を評価して品質管理を施す。さらに燃料の色などにより溶出の有無を検出し、溶出時には運転温度や燃料濃度の上限を下げて、それ以上の溶出を防止する。

## 明細書

直接メタノール形燃料電池及びその燃料極の溶出防止方法、品質管理方法、運転方法

## 5 技術分野

本発明は、燃料としてメタノールと水を、酸化ガスとして空気を供給して直接発電を行うことができる直接メタノール形燃料電池に関する。さらに言えば、直接メタノール形燃料電池の特性劣化を防止し、長期間安定して発電を行うための運転条件や品質管理などに関する。本発明は特に、直接メタノール形燃料電池の燃料極材料の、燃料中への

10 溶出を防止する技術に関する。

背景技術

近年、環境問題や資源問題への対策が重要になっており、その対策のひとつとして直接メタノール形燃料電池の開発が活発に行われている。特にメタノールを燃料に用いて

15 改質、ガス化を行うことなく直接発電に利用することができる直接メタノール形燃料電池は、構造がシンプルで小型化、軽量化が容易である。

直接メタノール形燃料電池では燃料極側にメタノール水溶液を供給すると、電池反応によって炭酸ガスが発生し、燃料排気側では廃燃料と炭酸ガスが排出される。一方、空気極側では酸化剤として空気を供給すると、電池反応により水が発生し、空気出口から

20 排出される。

このような直接メタノール形燃料電池では電解質膜に用いられている、ナフィオン(デュポン社の登録商標)に代表されるパーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質に、燃料であるメタノールを透過する性質があるため、電解質膜を透過したメタノールが空気極の分極を増大させることが知られている。このため、燃料

25 中のメタノールには特性が最大となる、最適濃度があることが知られており、燃料のメタノール水溶液の濃度は1M (モル/dm<sup>3</sup>) 程度の濃度が最も良いとされてきた。

燃料極には、アセチレンブラック等の高比表面積の炭素粉末上に、nmオーダーの白金とルテニウムとを担持させた燃料極触媒を用い、撥水性を付与するためにPTFE(ポ

リ・テトラ・フルオロ・エチレン)を混合し、さらに燃料極にプロトン導電性を付与し、かつ燃料極触媒の結着剤として作用させるために、パーフルオロスルホン酸系のプロトン導電性高分子固体電解質を混合している。空気極も燃料極と基本的に同じ構成であり、空気極ではCO被毒が生じにくいため、空気極触媒では高比表面積の炭素粉末上に白金

5 を担持している。

燃料極や空気極の外側には、PTFEにより撥水性を付与したカーボンペーパーやカーボクロスが、集電体兼用のガス拡散層として配置されている。燃料極や空気極をガス拡散層上に形成して、ナフィオンなどのプロトン導電性固体電解質膜と接合したものを5層MEAと呼び、プロトン導電性固体電解質膜の両面に燃料極と空気極のみを形成

10 し、ガス拡散層は別途に設けるようにしたものを3層MEAと呼んでいる。

燃料極や空気極には、プロトン導電性高分子固体電解質の溶液が例えばイソプロパノール溶液として加えられ、燃料極や空気極の成膜後に70℃程度で乾燥することが行われている。また燃料極や空気極のプロトン導電性固体電解質膜への接合は、ホットプレスやホットロールで行われ、130～140℃程度の温度で、かつ20～100kg/cm<sup>2</sup>

15 程度の圧力で処理されている。

しかしながら、上記のメタノール濃度は電解質膜のメタノールの透過による特性ロスをもとにした議論であり、特性がやや低くなる事さえ許容すれば、別段、濃度の濃い燃料を用いても構わないと考えられてきた(非特許文献1参照)。

また、電池運転温度に関しても、元々、直接メタノール形燃料電池が固体高分子形燃料電池と比較して出力特性が低いことから、なるべく、大きな出力特性を得るため、90℃程度の高温で運転する事が行われてきた。また、非特許文献2に記載されているように、近年は、自動車用燃料電池としての応用を考えてさらに高温の130℃程度で運転することが検討されている

パーフルオロスルホン酸以外の、メタノール透過の少ないプロトン導電性電解質膜を開発しようとする検討も行われており、スルホン酸化した芳香族ポリマーなどが有望である。

非特許文献1 社団法人自動車技術会学術講演会前刷集 No. 46-00, 20005062

非特許文献2 ジャーナル・オブ・ザ・エレクトロケミカル・ソサイエティー (J.

Electrochem. Soc.) Vol 143, No. 1, (1996), L12

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- 5 上述のような直接メタノール形燃料電池の実用化をはかるためには、数千から数万時間といった燃料電池の要求寿命に対して、電池が劣化せず、安定に運転できることが必要である。このような、電池の特性劣化を防止し、電池寿命の向上を図るためには電池の劣化モードを明らかにし、それぞれの劣化モードに対して、有効な対策を実施していくことが不可欠である。
- 10 これまで考えられていた劣化モードに対し、本発明では、直接メタノール形燃料電池の固体電解質膜に用いられているパーフルオロスルホン酸や、燃料極中で燃料極触媒、P T F E微粒子とともに添加されている、微粒子状のパーフルオロスルホン酸が、燃料であるメタノール水溶液中に溶出することによって生じるモードを見出した。この劣化モードが発生すると、燃料極中で一種の結着剤として機能している微粒子状のパーフル
- 15 オロスルホン酸がその機能を失うため、燃料極触媒やP T F E微粒子などの電極材料が燃料のメタノール水溶液中に溶け出し、急激に燃料が黒変するとともに、電池特性が著しく低下する。この燃料の黒変は黒色の燃料極触媒が燃料中に混入するために生じると考えられる。この劣化モードは、急激に電池特性が低下するうえに、劣化現象は不可逆的であり、一度発生すると回復の手段はないものと考えられる。
- 20 発明者は、直接メタノール形燃料電池の各種条件下での運転試験と、燃料であるメタノール水溶液に関する電池構成部材の安定性を検討した結果、上記の劣化モードを見出した。さらに、この劣化モードに対して、燃料極を熱処理することにより、メタノール-水混合燃料へのプロトン導電性高分子固体電解質の溶出を防止ないし抑制することにより、燃料極の溶出を防止できることを見出した。

25

### 課題を解決するための手段

この発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸などのプロトン導

電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池に対して、燃料電池に供給する燃料中のメタノール濃度を 2 M (mol/dm<sup>3</sup>) 未満にすることにより、燃料極から燃料中へのプロトン導電性高分子固体電解質及び電極触媒の溶出を防止するようにしたことを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の燃料極の溶出防止方法にある。燃料極や空気極へ添加するプロトン導電性高分子固体電解質はパーフルオロスルホン酸化合物などの他に、芳香族ポリマーのスルホン酸化物などでも良い。

好ましくは、メタノール濃度を 1.5 M 以下、運転温度は 90 °C 以下とし、特に好ましくは運転温度を 80 °C 以下とする。

またこの発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸などのプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の品質管理方法であって、燃料極材料の燃料中への溶出特性を評価することを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の品質管理方法にある。

好ましくは、燃料極を 2 M 超の濃度の燃料もしくは 80 °C 以上の燃料、特に好ましくは 2 M 超の濃度で 80 °C 超の燃料、に接触させた際の、燃料極材料の燃料中への溶出に伴う燃料極の特性変化を検出することにより、溶出特性を評価する。

またこの発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸などのプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の運転方法であって、燃料中への燃料極材料の溶出を検出した際に、燃料濃度を下げる側、もしくは運転温度を下げる側、あるいは燃料電池の出力を制限する側に、フィードバックすることを特徴とする。

好ましくは、燃料の色を見るための窓、もしくは燃料の色を検出するためのセンサを設けて、燃料の色の変化により燃料中への燃料極材料の溶出を検出する。

またこの発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸などのプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池であって、燃料中への燃料極材料の溶出を検出もしくは入力するための手段と、前記検出もしくは入力がされた際に、燃料濃度を下げる側、もしくは運転温度を下げる側、あるいは燃料電池の出力を制限する側に、フィードバックするための制御手段とを設けたことを特徴とする。

好ましくは、燃料の色を見るための窓、もしくは燃料の色を検出するためのセンサを設ける。

この発明は、燃料極、空気極、電解質膜、特に燃料極中のパーフルオロスルホン酸などの固体電解質が燃料であるメタノール水溶液中に溶出する現象が、燃料中のメタノール濃度および燃料電池の運転温度と密接に関係しているとの知見に基づくものである。燃料極中の固体電解質が燃料であるメタノール水溶液中に溶出する現象は、燃料中のメタノール濃度が高いほど、また電池の運転温度が高いほど顕著に起こり、このことを発明者は実験的に確認した。

燃料中のメタノール濃度と電池温度の間にも相関関係があり、直接メタノール形燃料電池の電解質膜に用いられているパーフルオロスルホン酸などの固体電解質膜はもともとメタノールを透過させやすい性質を持っており、燃料極に供給したメタノールの一部は電池から電流を取り出さない場合においても、その一部は空気極側に透過していく。そして透過したメタノールは、空気極の触媒と空気極に供給されている空気によって急激に酸化され、電池全体が発熱する。したがって、濃い燃料を電池に供給すると、メタノールの透過によって電池温度がさらに上昇する。さらにこのメタノール透過は電池温度が高いほど大きくなるため、一旦、濃い燃料を電池に供給すると、急速に温度が上がり、電池の劣化は急速に進行する。

このような燃料電池からの燃料極材料の燃料への溶出を防止するために、本発明では、燃料中のメタノール濃度を 2 M 未満、好ましくは 1.5 M 以下に規定するとともに、電池の運転温度は好ましくは 90℃ 以下、より好ましくは 80℃ 以下に規定する。燃料極材

料の溶出を完全に防止するためには、2.0 M未満のなるべく低いメタノール濃度で運転することが有効であり、望ましくは0.5～1.5 M、特に0.5～1.0 Mの範囲での運転が望ましい。

5 本発明の運転濃度範囲や、運転温度で、直接メタノール形燃料電池システムを制御するため、燃料電池スタック中に燃料中のメタノール濃度を感知するためのダミーセルを挿入して、濃度を検出しても良いし、燃料タンクもしくは燃料配管中にメタノールセンサーを設置して検出しても良い。また、電池温度に関しても、燃料電池スタックに直接、熱電対やサーミスターを設置し、温度を検出しても良いし、スタックの燃料出口もしくは燃料配管中の燃料温度を検出しても良い。

10 検出した燃料中のメタノール濃度および電池温度を制御回路に取り込み、スタックに2.0 M以上のメタノール濃度の燃料を供給しないように、また好ましくは1.5 M以下の濃度で90℃以下の温度に保たれるように制御する。ただし、システム起動時には2.0 M未満の範囲で、濃い濃度のメタノールをスタックに供給することが望ましい。

15 メタノール濃度および運転温度は、その電池の必要出力を維持できるかぎり、なるべく低いメタノール濃度、なるべく低い運転温度で運転させることが望ましい。このような制御を行うためには、先の制御回路の中に、このような論理回路を組み入れれば良い。

次に燃料極材料の燃料への溶出特性を評価すると、直接メタノール形燃料電池の品質管理を行うことができる。品質管理は、例えば高濃度のメタノールを用いて、あるいは高温の運転温度で、燃料極材料の溶出を加速して評価しても、あるいは通常の運転条件  
20 で評価しても良い。

また燃料電池の運転中に、燃料極材料の溶出を検出し、燃料濃度を薄め、あるいは運転温度を低下させ、もしくは出力を制限する方向にフィードバックすると、燃料電池の劣化が進行することを防止し、燃料電池の耐久性を増すことができる。このためには、燃料パイプや循環タンクなどに覗き窓を設けて、燃料の黒変などを目視で観察し、劣化  
25 が生じたことを制御回路に入力できるようにしても良い。あるいは比色センサなどのセンサにより、燃料の黒変などを検出して、フィードバックしても良い。

この発明はまた、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とする



プロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池であって、少なくとも前記燃料極が熱処理されていることを特徴とする。

- 5     またこの発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の製造方法であって、少なくとも前記燃料極を熱処理する工程を含むことを特徴とする。

- 10     この熱処理により、燃料極中の微粒子状のパーフルオロスルホン酸の、燃料としてのメタノール水溶液への溶出を抑制し、これによって燃料極触媒が燃料中へ溶出することを防止する。熱処理により燃料中への溶出を抑制できる原因として、微粒子状のパーフルオロスルホン酸を分散した溶液中に添加されている分散剤を除去できることが考えられる。このような溶液中には、微粒子状のパーフルオロスルホン酸の樹脂の分散状態を保つために、分散剤として界面活性剤が少量添加されている。界面活性剤が燃料極中に残存すると、燃料と接触した際にパーフルオロスルホン酸の樹脂の溶解を進めることになる。そして熱処理はこのような界面活性剤を揮散させ、燃料極の耐久性を向上させるものと考えられる。熱処理の雰囲気は、白金等の触媒とパーフルオロスルホン酸樹脂や
- 15     P T F E の存在下なので、発火や燃焼を避けるため、窒素やCO<sub>2</sub>などの不活性ガス中や真空中が好ましい。なおパーフルオロスルホン酸は電極中に微粒子状で存在するものとしたが、連続膜状で存在しても良い。

- 20     熱処理は、例えば、前記燃料極を前記固体電解質膜に加圧接合する際に行い、温度は150～250℃、好ましくは170～250℃、特に好ましくは170～210℃とする。加圧接合の形態は、ホットプレスでもホットロールなどでも良い。この場合、空気極も同じ温度で熱処理されるので、空気極でも空気極触媒のメタノールへの溶出を防止することになる。これは、空気極側へ燃料がクロスオーバーした場合などへの対策として有効である。

熱処理は例えば、燃料極を成膜した後、高分子固体電解質膜に接合する前に行い、例えば120～250℃、好ましくは150～250℃で行う。この熱処理により、燃料極中に残存する溶媒等を揮散させるので、この熱処理を乾燥と呼ぶ。また乾燥により、界面活性剤を揮散させる。乾燥による熱処理は、燃料極の表面が露出した状態で行えるので、接合時の熱処理よりも効率的で、両者を併用するとさらに効率的である。

好ましくは、前記燃料極に、前記熱処理として、加熱下に放射線を照射する。この熱処理の温度は例えば120～250℃、好ましくは150～250℃とし、放射線は紫外線、電子線、X線などとする。加熱下での放射線照射により、パーフルオロスルホン酸高分子の架橋を進めることができ、燃料中への溶出を防止できる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例の直接メタノール形燃料電池のブロック図である。

図2は、実施例での制御部のブロック図である。

図3は、燃料極の溶出に伴う電圧電流特性の変化を示す特性図である。

#### 発明の実施の形態

##### 実施例1

以下に、直接メタノール形燃料電池の運転や品質管理等に関する実施例を説明する。電解質膜にはパーフルオロスルホン酸系電解質膜として一般的な、デュポン社のナフイオン（ナフイオンは登録商標）を用いた。空気極は、空気極材料としての白金の微粒子を炭素粉末上に担持させた空気極触媒と、PTFE微粒子とに、パーフルオロスルホン酸系電解質（ナフイオン）の溶液を混合してペーストとし、ガス拡散層としてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）溶液を含浸させて撥水処理を行ったカーボンペーパーにこのペーストを塗布し、100℃で乾燥して作製した。燃料極は、同様に空気極と同じく撥水処理を行ったカーボンペーパーのガス拡散層に、燃料極材料としての白金-ルテニウムの微粒子を炭素粉末上に担持させた燃料極触媒と、PTFE微粒子と、ナフイオン溶液とを混合して得たペーストを塗布して、100℃で乾燥して作製した。これらの空気極、燃料極を乾燥後、電解質膜に積層し、130℃でホットプレスして接合し、M

E A (電解質/電極接合体)を得た。ME A中では、電極中のナフィオン溶液は乾燥され、樹脂状態となり、電極部分にプロトン導電性を付与するとともに、一種の結着剤となつて触媒やP T F E粒子を結合する役割を担っている。またパーフルオロスルホン酸は電極中で例えば微粒子状の形態で存在するが、連続膜状の形態で存在しても良い。また空

5 気極触媒には、白金ブラックと称される白金の微粉末を用いてもよく、燃料極触媒には、白金-ルテニウムブラックと称される白金-ルテニウムの微粉末を用いてもよい。

さらに、このようにして作製したME Aを、ガスリークの防止のためにフェノール樹脂を含浸させたグラファイト製の空気極セパレータ板(溝深さ: 3 mm、溝幅: 3 mm)、燃料極セパレータ板(溝深さ1 mm、溝幅: 3 mm)によって挟み込み、単電池を構成

10 した。

次に本発明の効果を確認するため、上記の劣化モードによる特性劣化を、単電池に対して検証した。80℃、1 Mメタノール水溶液を燃料として燃料流速: 4 m l /分、空気流速: 1 l /分の標準条件で、単電池の初期特性を評価した。次に初期特性を評価済みの単電池を、各種の運転温度、メタノール濃度で200 mA / c m<sup>2</sup>で8時間連続運転した。その連

15 続運転後、初期特性を測定したのと同じ標準条件で再度試験し、連続試験前後の電流密度200 mA / c m<sup>2</sup>における出力密度を算出し、その変化から特性の劣化を評価した。さらに燃料極触媒の脱落は、試験後の燃料廃液の色を目視で確認することによって行った。また黒変した燃料廃液を分析し、白金およびルテニウムの存在の有無を原子吸光法によって確認した。

20 試験結果を表1～5に示す。0.5 Mの燃料濃度で80℃未満では、電流密度200 mA / c m<sup>2</sup>では8時間の連続運転は出来なかった。燃料濃度が低すぎる場合には、連続運転が出来ないことが分かった。しかしながら、1.0 M、1.5 Mでは50～90℃の温度域で連続運転が可能であり、燃料の黒変、特性劣化は観察されず、幾分特性が向上する現象が認められた。

表 1 本発明の効果

5	連続試験条件	設定温度(°C)	50	60	70	80	85	90
		燃料メタノール濃度	0.5M	0.5M	0.5M	0.5M	0.5M	0.5M
	出力密度	連続運転前	72	75	75	74	71	73
	(mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転後	-	-	-	75	73	74
	燃料廃液の黒変の有無		-	-	-	なし	なし	なし
	備考	設定温度が50~70°C, 燃料メタノール濃度が0.5Mでは、200mA/cm <sup>2</sup> で連続運転できず						

表 2 本発明の効果

10	試験条件	設定温度(°C)	50	60	70	80	85	90
		燃料メタノール濃度	1.0M	1.0M	1.0M	1.0M	1.0M	1.0M
	出力密度	連続運転前	75	74	71	74	73	72
	(mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転後	76	75	75	76	73	76
	燃料廃液の黒変の有無		なし	なし	なし	なし	なし	なし

表 3 本発明の効果

20	試験条件	設定温度(°C)	50	60	70	80	85	90
		燃料メタノール濃度	1.5M	1.5M	1.5M	1.5M	1.5M	1.5M
	出力密度	連続運転前	72	74	74	73	73	75
	(mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転後	74	76	75	74	73	74
	燃料廃液の黒変の有無		なし	なし	なし	なし	なし	なし

表 4 本発明の効果

25	試験条件	設定温度(°C)	50	60	70	80	85	90
		燃料メタノール濃度	2.0M	2.0M	2.0M	2.0M	2.0M	2.0M
	出力密度	連続運転前	70	73	73	73	74	74
	(mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転後	74	75	74	72	70	68
	燃料廃液の黒変の有無		なし	なし	なし	あり	あり	あり
30	備考					Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出

表 5 本発明の効果

35	試験条件	設定温度(°C)	50	60	70	80	85	90
		燃料メタノール濃度	2.5M	2.5M	2.5M	2.5M	2.5M	2.5M
	出力密度	連続運転前	72	73	71	72	74	73
	(mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転後	71	65	60	62	51	48
	燃料廃液の黒変の有無		あり	あり	あり	あり	あり	あり
40	備考		Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出

2.0Mの80℃以上の連続運転では燃料が黒変し、P t, R uが燃料中に確認された。この条件では燃料極の電位がR uの溶出電位を超えていないにも関わらず、上記の劣化モードにより燃料極のナフィオンが溶出し、電極触媒の一部が流出したことが判明した。

- 5 さらに2.5Mの燃料ではその現象が顕著になり、今回検討を行ったいずれの温度においても、特性の急激な劣化が認められた。また、運転温度が高いほどこの現象は著しかった。なお、ここでは燃料極の電位がR uの溶出電位を超えることにより燃料極触媒が燃料中に溶出する現象を「転極」と呼ぶ。

次に本発明の実施形態の一例を図1に示す。図において、2は直接メタノール形燃料電池で、4はその燃料電池スタックで、6は高濃度メタノールタンクで、純メタノール  
10 や60重量%メタノールなどの高濃度のメタノールを貯蔵する。8は循環タンクで、0.5～2M濃度のメタノール水燃料を貯蔵し、10は廃液タンクで、気液分離槽を兼ね、12は制御回路である。14は冷却用のラジエターで、16はそのファン、18はラジエターを迂回するためのバイパス弁である。P1は燃料供給ポンプ、P2は燃料調整ポンプで、高濃度メタノールを循環タンクに補給する。P3は空気ポンプ、P4は廃液ポンプで、廃液を循環タンク8へ注入する。  
15

燃料電池2には各種のセンサが設けられ、CSはメタノール濃度センサ、TSは温度センサで、廃液温度を検出する。この温度はスタック4内の温度とほぼ等しく、温度センサTSの温度を運転温度とする。LS1～LS3はレベルセンサで、レベルセンサLS1は循環タンク8の液面高さを検出し、レベルセンサLS2は高濃度メタノールタンク6の液面高さを検出し、レベルセンサLS3は廃液タンク10の液面高さを検出する。  
20

DSは劣化センサで、電極の溶出や転極を検出し、例えば光センサや比色センサなどにより、電極触媒の溶出による燃料の黒変や色の変化を検出する。また燃料の導電率や誘電率、誘電損失などの電気特性の変化を検出する。あるいはイオンセンサにより、燃料中に溶出したナフィオンに基づくフッ素イオンを検出する。またPHセンサにより、  
25 強酸性物質であるナフィオンの溶出による、PHの変化を検出する。色の変化や電気特性の変化を検出する場合、燃料極材料の溶出の他に転極も検出でき、フッ素イオンの検出やPHの監視を行う場合、主として燃料極材料の溶出を検出することになる。燃料の

色の変化や電気特性の変化は、主として燃料中に溶出した触媒（炭素粉末やPt, Ru など）によるもので、劣化センサDSはこれらが蓄積しやすい循環タンクの、特に下部の位置に設けることが好ましい。フッ素イオンの検出やPHの検出の場合、劣化センサDSの設置位置は任意である。燃料の黒変は目視でも検出でき、例えば循環タンク8の下部などに覗き窓Wを設けて、外部から燃料タンクの色を確認できるようにする。そして目視で燃料の黒変を発見すると、マニュアルスイッチSWから制御回路12へ入力できるようにする。

これらのポンプ、センサー、弁の開閉等は制御回路12で管理され、燃料電池システムの状態に応じて制御される必要がある。その制御方法の一例を表6、表7に示す。燃料濃度が0.5M以下まで下がった場合には燃料調整ポンプを運転し、燃料循環タンクに高濃度メタノールを一定量供給し、燃料循環タンク内の燃料のメタノール濃度を2M以上にならない範囲で高くする。また、燃料循環タンクの燃料レベルが満タン状態の場合は高濃度メタノールの追加ができないため、80℃を越えない範囲で運転温度を上げ、水分の蒸発を大きくし、燃料レベルを下げるが必要となる。このため、例えば、ラジエター機構を迂回させ、運転温度の上昇を図る。この際には燃料流速は大きすぎないことが望ましい。また、それ以外の方法としては燃料調整ポンプを逆回転させ、高濃度メタノールタンク内に燃料循環タンクの燃料の一部をくみ上げ、燃料レベルを下げる方法も考えられる。

表6 燃料電池システムの制御方法(循環タンクが満タンでないとき)

	燃料濃度			電池温度		
	0.5M未満	通常運転時 (0.5M~2M)	2M以上	起動時もしくは設定 温度未満	通常運転 設定温度 範囲内	80℃以上
5						
	①空気ポンプ	-	-	-	-	-
10	②燃料供給 ポンプ	流速大	-	流速大	流速小	-
	③燃料濃度 調整 ポンプ	燃料 濃度大へ (2M未満)	-	燃料 濃度小へ (0.5M以上)	燃料 濃度大へ (2M未満)	-
15	④廃液 ポンプ	流速大	-	流速大	流速小	燃料 濃度小へ (0.5M以上)
	⑤ラジエター バイパス弁	-	-	-	バイパス 側	ラジエ ター側
20	⑥ラジエター ファン	-	-	-	停止	運転

表7 燃料電池システムの制御方法(循環タンクが満タンの時)

	燃料濃度			電池温度		
	0.5M未満	通常運転時 (0.5M~2M)	2M以上	起動時もしくは設定 温度未満	通常運転 設定温度 範囲内	80℃以上
30						
	①空気ポンプ	-	-	-	-	-
	②燃料供給 ポンプ	流速小	-	流速大	流速小	-
35	③燃料濃度 調整 ポンプ	燃料 濃度大へ (2M未満)	-	逆回転させ 循環タンク レベルを 下げる	燃料 濃度大へ (2M未満)	逆回転させ 循環タンク レベルを 下げる
40	④廃液 ポンプ	流速小	-	流速大	流速小	燃料 濃度小へ (0.5M以上)
	⑤ラジエター バイパス弁	バイパス 側	-	ラジエ ター側	バイパス 側	ラジエ ター側
45	⑥ラジエター ファン	停止	-	運転	停止	運転

燃料濃度が2M以上になってしまった場合には排液ポンプを作動させ、廃液タンクの中に回収した低濃度メタノール廃液を燃料循環タンク内へ供給する。また、燃料循環タンクの燃料レベルが満タン状態の場合は低濃度メタノール廃液の追加ができないため、先と同じく、ラジエター機構を迂回させ、運転温度の上昇を図ることも考えられるが、

5 燃料温度が高くなると本発明の劣化モードによるMEAの劣化が進行するため、この際には運転温度を上げないことが望ましい。このため、燃料調整ポンプを逆回転させ、高濃度メタノールタンク内に燃料循環タンクの燃料の一部をくみ上げ、燃料レベルを下げる方法が有効と考える。

次に電池起動時や運転温度が設定温度未満になった場合には、電池温度を上げるために、

10 に、ラジエターバイパス弁をバイパス側にしてラジエターで冷却を行わないとともに、燃料濃度を2M未満の範囲で大きくし、メタノールクロスリークを利用して電池温度の上昇を図ることができる。

また、電池温度が80℃を越えるような場合には電池温度を下げるために、ラジエターバイパス弁をラジエター側として燃料の冷却を行うとともに、燃料濃度を0.5M未満

15 にならない範囲で低下させることができる。

制御回路12の構成を図2に示すと、20は入力インターフェースで、センサCS、TS、LS1～LS3などからの信号を入力されて、燃料電池2の状態を把握する。またCPU（制御処理装置）22は、入力インターフェース20からのセンサ信号と、起動信号と、劣化検出部26からの信号を用いて、出力インターフェース24を介して、

20 ポンプP1～P4、バイパス弁18、ファン16などを駆動する。起動信号は、燃料電池2の起動時にオンし、起動から所定時間の間、あるいは燃料電池温度が所定温度に達するまでの間は、表6、表7に示すように、目標温度をやや高め（80℃以下）に、燃料濃度をやや濃いめ（2M未満）に、制御目標を変更する。

劣化検出部26は、マニュアルスイッチSWや劣化センサDSからの信号で、劣化を

25 検出し、制御目標を変更する。例えば劣化センサDSの信号により、劣化無し、劣化レベル1、劣化レベル2、劣化レベル3の4つのレベルに、燃料電池の状態を判別できるとする。劣化無しの場合は表6、表7などに記載の条件で制御を施し、劣化レベル1で燃料濃度の上限を1.5Mに、電池温度の上限を70℃に変更し、劣化レベル2で燃料濃



度の上限を 1 Mに、電池温度の上限を 60℃に変更し、劣化レベル 3 では燃料電池の運転を終了する。また劣化検出部 26 はLCD 28 などの表示部を介して、劣化の程度などを表示する。劣化を検出した際の処理は、燃料電池での燃料濃度の目標値を低下させ、運転温度の目標値を低下させて、劣化の進行を阻止することである。あるいは燃料濃度  
5 や運転温度の目標値を低下させることに代えて、またはこれらに加えて、燃料電池の出力（出力電流や出力電力など）に上限を課す、あるいは上限が既に存在する場合は、上限を低下させるなどにより、出力を制限しても良い。これらによって、燃料電池の寿命や耐久性を大幅に延ばすことができる。

次に燃料電池の品質管理の面から、燃料極の溶出について説明する。例えば製造した  
10 燃料電池に対して、単電池であるいは燃料電池スタックで、所定の条件で動作させて、燃料極材料の溶出の有無を検査すれば、燃料電池の品質管理を行うことができる。運転条件としては、例えば代表的なサンプルに対して、通常の運転条件よりも厳しい条件、メタノール濃度が 2 M超で、例えば 4 M～60%メタノールなど、運転温度が 80℃超で、例えば 90～110℃などで、燃料電池を運転し、燃料中への燃料極材料の溶出の  
15 有無や溶出量などの溶出特性を測定する。あるいはこのような耐久条件の前後での電圧／電流特性の変化などを測定する。

上記のような加速テストに変えて、通常の使用条件で燃料電池を作動させた際の、燃料極材料の溶出の有無や電圧／電流特性の変化などを測定しても良い。また単電池や燃料電池スタックなどの電池を試料として、溶出特性を評価することに代えて、燃料極単  
20 体で溶出特性を評価しても良い。例えばMEAの製造方法として説明したようにして、撥水处理済みのカーボンペーパーに、燃料極材料のペーストを塗布し、ホットプレス温度に相当する温度などで乾燥する。乾燥温度は、MEAを製造する際に経験する最高温度が好ましいが、MEAでの燃料極材料の溶出特性と相関が取れる範囲であればよい。そして乾燥済みの単独の燃料極に対して、燃料中への燃料極材料の溶出を評価すればよ  
25 い。

燃料極材料の溶出の有無や程度は、単電池や燃料電池スタックで評価する場合も、燃料極単独でその特性変化から評価する場合も、燃料の黒変、電気特性の変化、フッ素イオンの検出、PHの変化、原子吸光分析などの微量元素分析などを用いればよい。さら

に耐久テストの前後での電圧／電流特性の変化などからも、間接的に燃料極材料の溶出を評価できる。評価に用いる溶媒は、メタノール－水などに限らず、イソプロパノール－水などの極性溶媒を用いることができる。

図 3 に、6 M のメタノール－水混合燃料を用い、80℃（下限温度）～90℃（上限温度）の間で、30 分間燃料電池を動作させた耐久テスト前後での、電圧／電流特性の変化を示す。図中の 1 M MeOH、70℃の試験条件は、耐久テストの前後での電圧／電流特性の測定条件である。この例では、燃料極や空気極の固体電解質膜（ナフィオン膜）へのホットプレス温度を 190℃にし、燃料極中のナフィオンの溶出を抑制するようにした。6 M のメタノールを用いると、燃料中への燃料極触媒の溶出が検出され、溶出量はホットプレス温度が低い程大きく、また 30 分間の 6 M メタノール中での運転の影響は、ホットプレス温度が低い程大きかった。

#### 補足

実施例ではプロトン導電性高分子固体電解質として Nafion（デュポン社の登録商標）を示したが、他のパーフルオロスルホン酸ポリマーや芳香族ポリマーのスルホン酸化合物などでも良い。

#### 実施例 2

以下、MEA の熱処理に関する実施例を説明する。まず、プロトン導電性高分子固体電解質膜には、パーフルオロスルホン酸系電解質として一般的なデュポン社のナフィオン膜（商品名ナフィオン 117）を用いた。空気極は、ガス拡散層として、PTFE 溶液を含浸させて撥水処理を行ったカーボンペーパー（PTFE 含有量 5%）を用いた。空気極触媒には、白金微粒子をアセチレンブラックからなる炭素粉末上に担持させたものを用い、触媒中の白金含有量は例えば 40 重量%で、10～70%が好ましい。なおこの明細書で、濃度の単位としての%は重量%である。パーフルオロスルホン酸樹脂の溶液には、アードリッチ社のナフィオン溶液（イソプロパノール溶媒）を用い、これにはナフィオンを分散させるために少量の界面活性剤が含まれている。そして空気極触媒と PTFE 微粒子とナフィオン溶液とを混合してペースト状にし、ガス拡散層上に塗布して乾燥した。

燃料極材料も空気極とほぼ同様で、相違点は白金の代わりに白金-ルテニウムの微粒子を用いる点で、触媒中の白金とルテニウムの合計含有量は例えば40%、好ましくは10~70%とし、白金：ルテニウムの重量比は5：1~1：2程度が好ましく、ここでは2：1とした。乾燥は後述のように例えば窒素中で行ったが、他の不活性ガス中でも、あるいは真空中（例えば10kPa以下、好ましくは1kPa以下）で行っても良い。

燃料極や空気極での、パーフルオロスルホン酸樹脂、PTFE、触媒の組成は公知技術に従い自由に定めればよいが、燃料極中のパーフルオロスルホン酸樹脂の含有量を、空気極に比べて増したMEAを調製した。試験に用いたMEAの組成は、

- 10 燃料極： パーフルオロスルホン酸樹脂30%、PTFE15%、触媒55%、空気極：  
パーフルオロスルホン酸樹脂20%、PTFE15%、触媒65%、である。そして、燃料極の乾燥温度や、ホットプレス温度を後述のように変化させて、本発明の有効性を検討した。またホットプレスも例えば窒素中で行ったが、他の不活性ガス中や、真空中（例えば10kPa以下、好ましくは1kPa以下）で行っても良い。
- 15 さらに、このようにして作製したMEAをガスリークの防止のためにフェノール樹脂を含浸させたグラファイト製の空気極セパレータ板（溝深さ：3mm、溝幅：3mm）、燃料極セパレータ板（溝深さ1mm、溝幅：3mm）によって挟み込み、単電池を構成した。

次に、本発明の効果を確認するため、上記の劣化モードによる特性劣化を検証した。

- 20 80℃、1Mメタノール水溶液を燃料として燃料流速：4ml/分、空気流速：1リッター/分の標準条件で初期特性を評価した単電池を、80℃、3.0Mのメタノール濃度で200mA/cm<sup>2</sup>で8時間連続運転した。連続運転後、初期特性を測定したのと同じ標準条件で再度試験し、連続試験の前後での電流密度200mA/cm<sup>2</sup>における出力密度を算出し、その変化から特性の劣化を評価した。さらに、燃料極触媒の脱落については試験後の燃料廃液の色を目視で確認することによって行った。また、黒変した燃料廃液を分析し、白金およびルテニウムの存在の有無を原子吸光法によって確認した。

試験結果を表8、9に示す。それぞれ、各電極の乾燥時間は30分、ホットプレスの時間は3分間とした。まず、通常のホットプレス温度（140℃）や通常の電極の乾燥

温度（70℃あるいは100℃）で作製したMEAでは、乾燥温度を70℃としてもあるいは100℃としても、3.0Mの80℃の連続運転では燃料が黒変し、Pt, Ruが燃料中に確認された。また表8に示すように、電極の乾燥温度は変化させず、ホットプレス温度を変化させ、本発明の有効性を検証した。その結果、ホットプレス温度150℃では、燃料が黒変し、特性の低下も認められたが、従来条件より僅かな特性低下で抑えることができた。170℃、250℃では燃料の黒変は認められず、特性の低下もほとんど認められなかった。また260℃の場合には燃料の黒変は認められないものの、初期特性が著しく低下した。

表8 ホットプレス温度の効果

熱処理温度 (℃)	燃料極乾燥温度	70	100	100	100	100	100
	空気極乾燥温度	70	100	100	100	100	100
	ホットプレス温度	140	140	150	170	250	260
出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転前	72	75	73	74	75	55
	連続運転後	45	50	62	70	73	52
燃料廃液の黒変の有無 備考		有	有	有	無	無	無
		Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出			

次に表9に示すように、ホットプレスの温度、空気極の乾燥温度は従来温度とし、燃料極乾燥温度を変化させ、本発明の有効性を検証した。その結果、燃料極乾燥温度150℃、170℃、250℃では燃料の黒変は認められず、特性の低下もほとんど認められなかった。また260℃の場合には燃料の黒変は認められないものの、初期特性が著しく低下した。

表9 乾燥温度の効果

熱処理温度 (℃)	燃料極乾燥温度	150	170	250	260
	空気極乾燥温度	100	100	100	100
	ホットプレス温度	140	140	140	140
出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転前	72	74	71	58
	連続運転後	72	70	73	50
燃料廃液の黒変の有無		無	無	無	無

上記の結果から、本発明の製造方法では、直接メタノール形燃料電池における、電極からのナフィオンの溶出による特性低下を防止する効果があることが分かる。試験に用いた3.0Mのメタノール水溶液は、通常のメタノール-水混合燃料が1M程度であることからすると、3倍程度高濃度の燃料である。なお長期的に見ると、クロスオーバーしたメタノールによる空気極のナフィオン溶出も懸念されるため、燃料極ともども、120～250℃、好ましくは150～250℃で乾燥を行うことが望ましい。

次に空気極、燃料極とも100℃で乾燥し、140℃でホットプレスするとの条件で、乾燥後でホットプレス前に燃料極に真空中で紫外線照射を施した。紫外線照射時は燃料極を200℃に加熱して行い、これによって3.0M、80℃の8時間連続運転では、燃料の黒変は生じなくなった。燃料極単独での紫外線照射は、MEA全体への紫外線照射に比べ、燃料極に集中的に照射できる点で効率的である。また紫外線照射に代えて、電子線照射やX線照射などでも良い。

MEAの組成を、燃料極が、パーフルオロスルホン酸樹脂25%、PTFE15%、触媒60%、空気極が、パーフルオロスルホン酸樹脂20%、PTFE15%、触媒65%に変更し、他は同様にした試料を調製した。この試料に対して、3.0M、80℃の8時間連続運転テストを施したが、燃料極の乾燥温度が150～250℃、あるいはホットプレス温度が170～250℃であれば、燃料廃液の黒変は生じなかった。

本発明では、熱処理によって、パーフルオロスルホン酸のガラス転移点 $T_g$ 、分解温度、あるいはイオン交換容量等が変化するものと考えられる。このため本発明の熱処理が施されたかどうかの検出は、上記の特性を測定することからも可能である。

### 最適実施例

熱処理に関する最適実施例を示す。プロトン導電性高分子固体電解質膜にはNafion 117を用い(Nafionは登録商標)、燃料極の組成はパーフルオロスルホン酸樹脂が30wt%、PTFE15%、触媒55wt%で、Pt:Ruは重量比で2:1、触媒中の白金族含有量は40wt%とした。また空気極ではパーフルオロスルホン酸樹脂が20wt%、PTFE15%、Pt-C触媒65wt%で、触媒中の白金族含有量は40wt%とした。

- 燃料極、空気極とも、乾燥は窒素中 100℃で 30 分間行い、ホットプレスは窒素中で 10 MPa の圧力下で 20 分間で室温から最高温度に昇温し、5 分間最高温度に保持し、3 分間で室温まで冷却して加圧を解除するものとした。なお前記の実施例では、最高温度をホットプレス温度とした。最高温度での保持時間は例えば 2～10 分とし、3
- 5 ～8 分であればほぼ同じ結果が得られる。昇温時間は例えば 10～30 分であればほぼ同じ結果が得られ、降温時間は 1～10 分であればほぼ同じ結果が得られる。圧力は 3～20 MPa であれば、ほぼ同じ結果となる。圧力や、昇温、最高温度、降温の時間を共通にし、最高温度を 160℃、170℃、190℃、210℃、230℃の 5 種類とした。
- 10 90℃、3.0M のメタノール濃度で、200 mA/cm<sup>2</sup> で 8 時間連続運転し、特性を評価した。なお他の点では先の実施例と同様である。結果を表 10 に示す。表 10 から最適ホットプレス条件が最高温度が 170～210℃、最高温度への保持時間が 1～10 分で、好ましくは 3～8 分、ホットプレス時の圧力が 3～20 MPa、昇温時間が 10～30 分、降温時間が 1～10 分間が好ましいことが分かる。

15

表 10 乾燥温度の効果

ホットプレス温度(℃)		160	170	190	210	230
20	出力密度					
	連続運転前	74	73	75	75	73
	(mW/cm <sup>2</sup> ) 連続運転後	63	71	72	72	68
	燃料廃液の黒変の有無	有	無	無	無	無

## 請求の範囲

1. プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒とプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極  
5 と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池に対して、

燃料電池に供給する燃料中のメタノール濃度を 2 M 未満にすることにより、燃料極から燃料中へのプロトン導電性高分子固体電解質及び電極触媒の溶出を防止するようにしたことを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の燃料極の溶出防止方法。

10 2. メタノール濃度を 1.5 M 以下、かつ運転温度を 90 °C 以下にすることを特徴とする、請求の範囲第 1 項の直接メタノール形燃料電池の燃料極の溶出防止方法。

3. プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒とプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空  
15 気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の品質管理方法であって、

燃料極材料の燃料中への溶出特性を評価することを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の品質管理方法。

4. 燃料極を 2 M 超の濃度の燃料もしくは 80 °C 超の燃料に接触させた際の、燃料極  
20 材料の燃料中への溶出に伴う燃料極の特性変化を検出することにより、溶出特性を評価するようにしたことを特徴とする、請求の範囲第 3 項の直接メタノール形燃料電池の品質管理方法。

5. プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒とプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極  
25 と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の運転方法であって、

燃料中への燃料極材料の溶出を検出した際に、燃料濃度を下げる側、もしくは運転温

度を下げる側、あるいは燃料電池の出力を制限する側に、フィードバックすることを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の運転方法。

6. 燃料の色を見るための窓、もしくは燃料の色を検出するためのセンサを設けて、燃料の色の变化により燃料中への燃料極材料の溶出を検出するようにしたことを特徴と

5 する、請求の範囲第5項の直接メタノール形燃料電池の運転方法。

7. プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒とプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空气中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池であって、

10 燃料中への燃料極材料の溶出を検出もしくは入力するための手段と、

前記検出もしくは入力がされた際に、燃料濃度を下げる側、もしくは運転温度を下げる側、あるいは燃料電池の出力を制限する側に、フィードバックするための制御手段とを設けたことを特徴とする、直接メタノール形燃料電池。

8. 燃料の色を見るための窓、もしくは燃料の色を検出するためのセンサを設けたこ

15 とを特徴とする、請求の範囲第7項の直接メタノール形燃料電池。

9. プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属または貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空气中の酸素を供給して発電するようにした直接

20 メタノール形燃料電池であって、

少なくとも前記燃料極が熱処理されていることを特徴とする、直接メタノール形燃料電池。

10. 前記燃料極が、前記熱処理として150～250℃の温度下で前記固体電解質膜に加圧接合されていることを特徴とする、請求の範囲第9項の直接メタノール形燃料

25 電池。

11. 前記燃料極が、前記熱処理として、前記プロトン導電性高分子固体電解質の含浸後に、120～250℃の温度下で乾燥されていることを特徴とする、請求の範囲第9項の直接メタノール形燃料電池。



12. 前記燃料極が、前記熱処理として、加熱下に放射線の照射を受けていることを特徴とする、請求の範囲第9項の直接メタノール形燃料電池。

13. プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の製造方法であって、

少なくとも前記燃料極を熱処理する工程を含むことを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の製造方法。

10 14. 前記熱処理工程は、前記燃料極を前記固体電解質膜に、150～250℃の温度下で加圧接合することを特徴とする、請求の範囲第13項の直接メタノール形燃料電池の製造方法。

15 15. 前記熱処理工程では、前記燃料極を前記固体電解質膜に、170～210℃の温度下で加圧接合することを特徴とする、請求の範囲第13項の直接メタノール形燃料電池の製造方法。

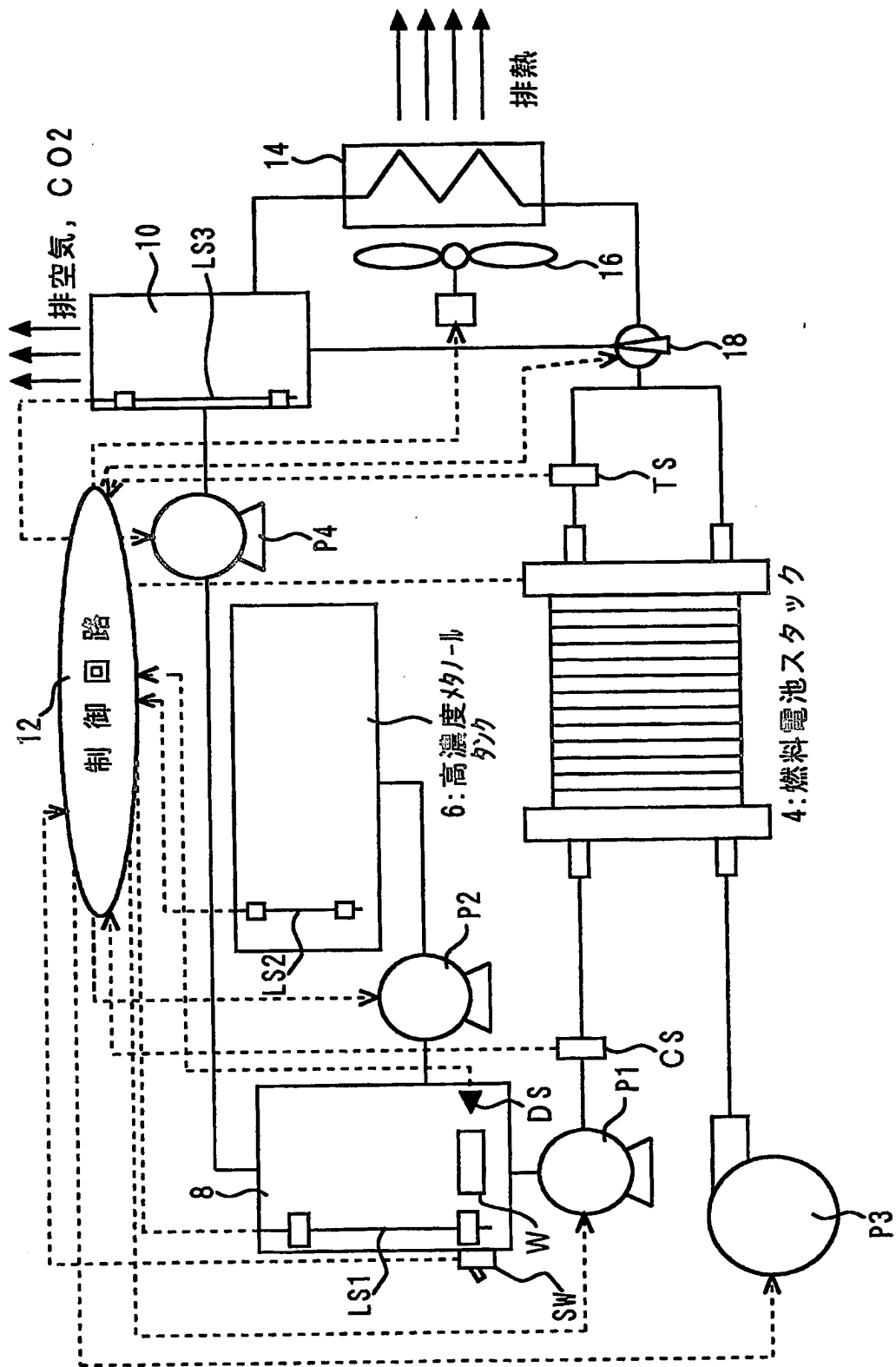
16. 前記熱処理工程は、前記燃料極を、前記プロトン導電性高分子固体電解質の含浸後に、120～250℃の温度下で乾燥することを特徴とする、請求の範囲第13項の直接メタノール形燃料電池の製造方法。

20 17. 前記熱処理工程は、前記燃料極を加熱下に放射線を照射することを特徴とする、請求の範囲第13項の直接メタノール形燃料電池の製造方法。

18. 前記熱処理工程を、真空中もしくは不活性ガス中で行うことを特徴とする、請求の範囲第13項の直接メタノール形燃料電池の製造方法。

1 / 3

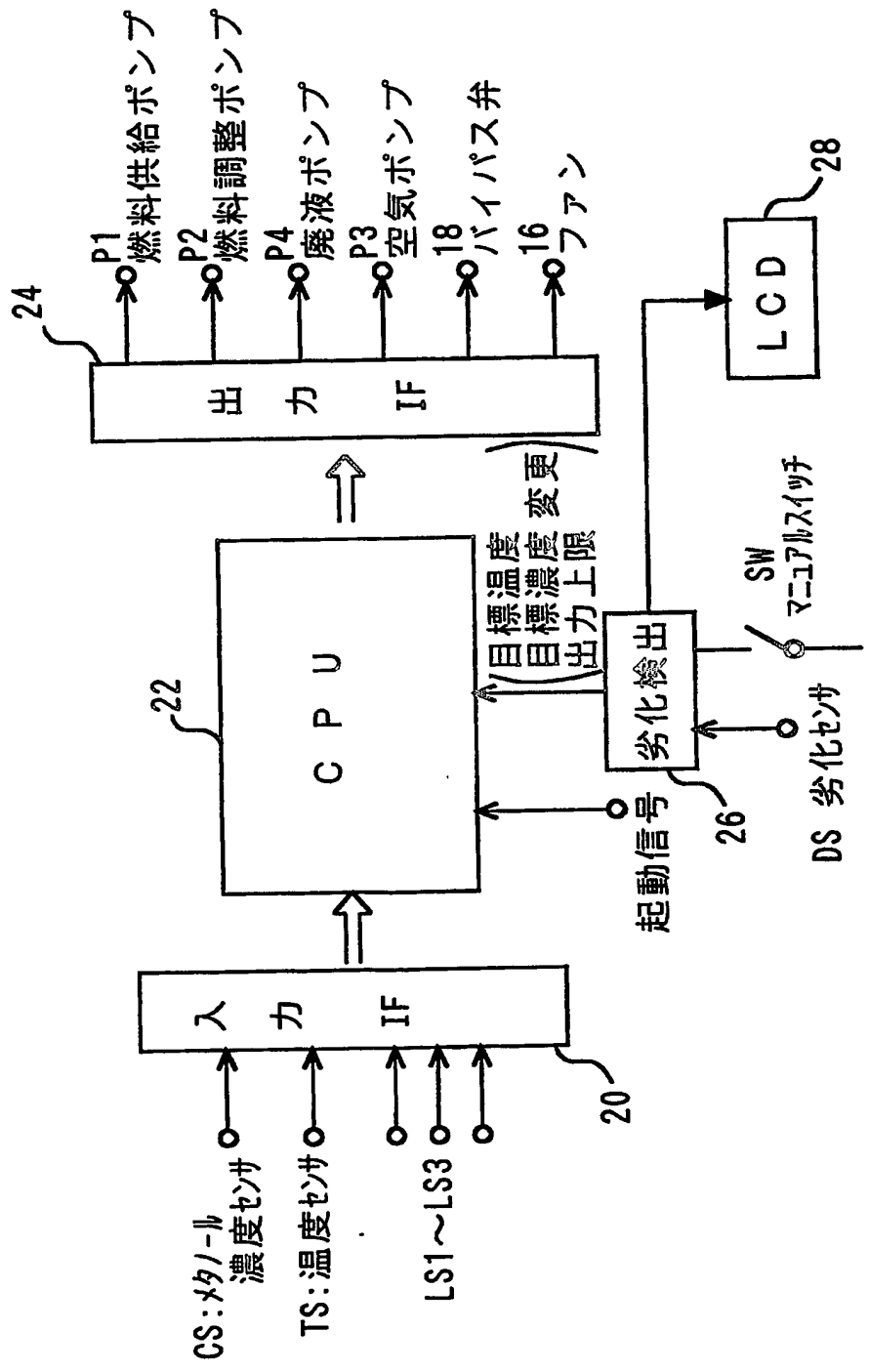
图 1



2/

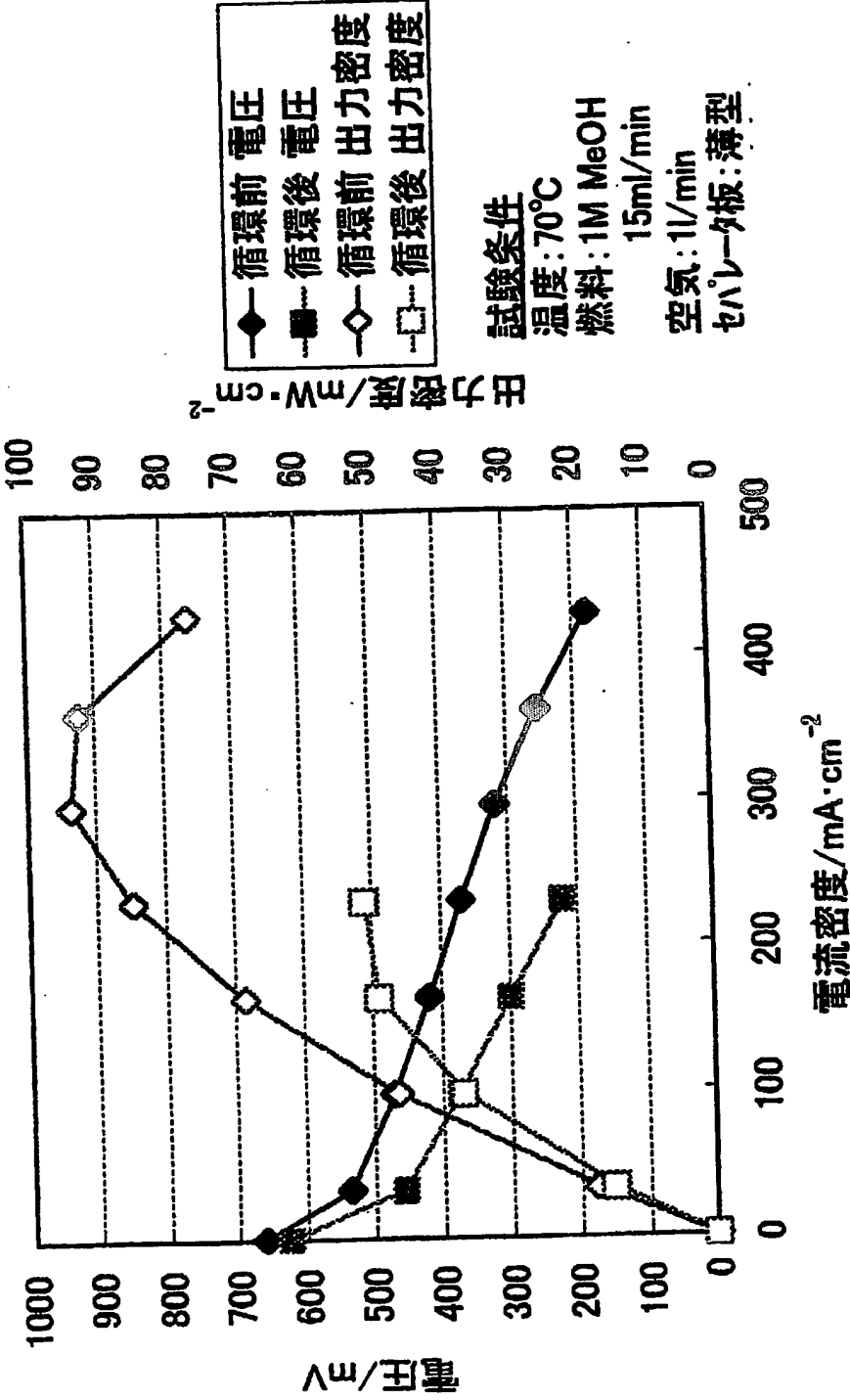
2 / 3

図 2



3 / 3

図 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003995

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/04, H01M8/06, H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/86-4/98, H01M8/00-8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-507572 A (University of Southern California), 21 July, 1998 (21.07.98), Claim 52; Fig. 5; page 26, lines 13 to 22 & WO 96/12317 A	1, 2
X	US 6296964 B1 (The Regents of University of California), 02 October, 2001 (02.10.01), Figs. 5, 7, 10; column 5, lines 34 to 46; column 6, lines 25 to 54; column 8, lines 43 to 63 & WO 01.48853 A1	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 July, 2004 (01.07.04)

Date of mailing of the international search report  
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/003995

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5523177 A (Giner, Inc.), 04 June, 1996 (04.06.96), Fig. 6; example 3 (Family: none)	1, 2
X	US 5672438 A (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), 30 September, 1997 (30.09.97), Fig. 4 (Family: none)	1, 2
P, A	JP 2003-217634 A (Hewlett-Packard Co.), 31 July, 2003 (31.07.03), & US 2003-134162 A & EP 1328033 A2	3-8
E, A	JP 2004-134355 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 April, 2004 (30.04.04), (Family: none)	3-8
X A	JP 2001-307751 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 02 November, 2001 (02.11.01), Par. Nos. [0065], [0075] & WO 01/99217 A1 & US 2002-34676 A1	9, 13 10-12, 14-18

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/04, H01M8/06, H01M4/88

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/86-4/98, H01M8/00-8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-507572 A (ユニバーシティ オブ サザン カルフォルニア) 1998.07.21, 請求項52, 図5, 第26頁13~22行 & WO 96/12317 A	1,2
X	US 6296964 B1 (The Regents of University of California) 2001.10.02, Fig.5, Fig.7, Fig.10, col.5, lines34-46, col.6, lines25-54, col.8, lines43-63 & WO 01.48853 A1	1,2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.07.2004

国際調査報告の発送日

20.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4 X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5523177 A (Giner, Inc.) 1996. 06. 04, Fig. 6, Example 3 (ファミリーなし)	1, 2
X	US 5672438 A (E. I. Du Pont de Nemours and Company) 1997. 09. 30, Fig. 4 (ファミリーなし)	1, 2
P A	JP 2003-217634 A (ヒューレット・パッカート・カンパニー) 2003. 07. 31 & US 2003-134162 A & EP 1328033 A2	3-8
E A	JP 2004-134355 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 04. 30 (ファミリーなし)	3-8
X A	JP 2001-307751 A (三星電子株式会社) 2001. 11. 02, 【0065】 , 【0075】 & WO 01/99217 A1 & US 2002-34676 A1	9, 13 10-12, 14-18